



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11162953 A**(43) Date of publication of application: **18 . 06 . 99**

(51) Int. Cl. **H01L 21/308**  
**H01L 21/304**  
**H01L 21/306**

(21) Application number: **10245264**(22) Date of filing: **31 . 08 . 98**(30) Priority: **29 . 09 . 97 JP 09263700**(71) Applicant: **mitsubishi materials silicon corp**

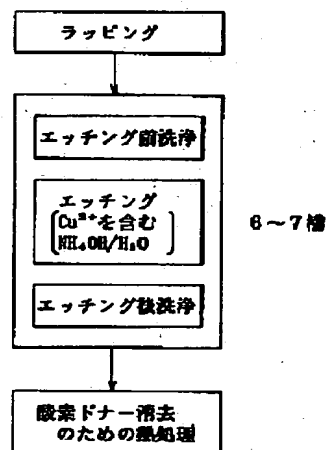
(72) Inventor: **HARADA TAKESHI**  
**TOMINAGA MASAOKI**  
**KONDO HIDEYUKI**  
**TAKAISHI KAZUNARI**  
**ENDO MITSUHIRO**

**(54) ETCHING OF SILICON WAFER****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve both flatness which represents a macroscopic shape accuracy level of a silicon wafer and the surface roughness which represents microscopic shape accuracy.

**SOLUTION:** An etchant prepared by adding metallic salt such as a nitrate, sulfate, or chloride of Cu, Ni, or Fe, an anionic surface active agent, a cation surfactant, an amphoteric surfactant, or organic high molecules having a polar group, into an alkali aqueous solution such as  $\text{NH}_4\text{OH}$  aqueous solution,  $\text{NaOH}$  aqueous solution,  $\text{KOH}$  aqueous solution, or ethylenediamine aqueous solution is set to 20-60°C. After that, a silicon wafer is immersed in this etchant to be etched.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162953

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/308

21/304

21/306

識別記号

6 2 2

F I

H 0 1 L 21/308

21/304

21/306

B

6 2 2 P

6 2 2 N

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-245264

(22) 出願日

平成10年(1998) 8月31日

(31) 優先権主張番号

特願平9-263700

(32) 優先日

平 9 (1997) 9月29日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社

東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 原田 剛

東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号 三

菱マテリアルシリコン株式会社内

(72) 発明者 富永 正秋

東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号 三

菱マテリアル株式会社内

(72) 発明者 近藤 英之

東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号 三

菱マテリアルシリコン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

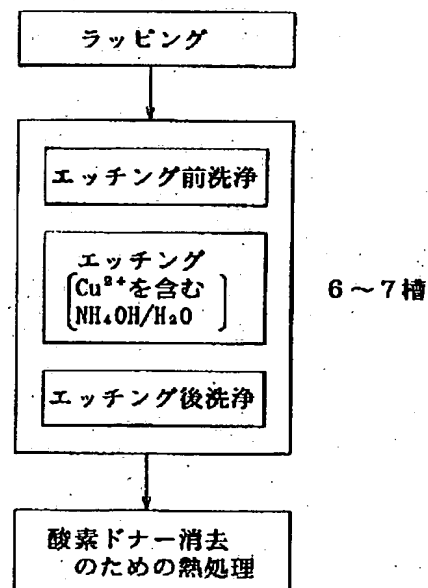
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハのエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコンウェーハのマクロな形状精度である平坦度とミクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にする。

【解決手段】  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液、 $\text{NaOH}$  水溶液、 $\text{KOH}$  水溶液又はエチレンジアミン水溶液のようなアルカリ水溶液に  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$  又は  $\text{Fe}$  の硝酸塩、硫酸塩又は塩化物のような金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッチング液を  $20 \sim 60^\circ\text{C}$  の温度にした後、このエッチング液にシリコンウェーハを浸漬してエッチングする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッチング液を20～60℃の温度にした後、前記エッチング液にシリコンウェーハを浸漬してエッチングすることを特徴とするシリコンウェーハのエッチング方法。

【請求項2】 アルカリ水溶液が $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液、 $\text{KOH}$ 水溶液又はエチレンジアミン水溶液であって、容積比で $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.01\sim 1.0$ 、重量比で $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.5$ 、重量比で $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.5$ 又は重量比で $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.5$ の組成を有する請求項1記載のエッチング方法。

【請求項3】 金属塩が $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Fe}$ の硝酸塩、硫酸塩又は塩化物であって、エッチング液がアルカリ水溶液に0.01～1.0ppmの割合で前記 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Fe}$ の金属イオンを含んで調製された請求項1又は2記載のエッチング方法。

【請求項4】 アニオン界面活性剤がアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム又はアルキルリン酸カリウムであって、エッチング液がアルカリ水溶液に0.1～2.0重量%の割合で前記アニオン界面活性剤を含んで調製された請求項1記載のエッチング方法。

【請求項5】 カチオン界面活性剤がラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド又はステアリルアミンアセテートであって、エッチング液がアルカリ水溶液に0.1～2.0重量%の割合で前記カチオン界面活性剤を含んで調製された請求項1記載のエッチング方法。

【請求項6】 両性界面活性剤がラウリルベタイン、ステアリルベタイン又はラウリルジメチルアミノオキサドであって、エッチング液がアルカリ水溶液に0.1～2.0重量%の割合で前記両性界面活性剤を含んで調製された請求項1記載のエッチング方法。

【請求項7】 極性基を有する有機高分子がポリスルホン酸型高分子、ポリカルボン酸型高分子又はポリスルホン酸型高分子であって、エッチング液がアルカリ水溶液に0.1～2.0重量%の割合で前記有機高分子を含んで調製された請求項1記載のエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はシリコンウェーハのマクロな形状精度である平坦度とマイクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にする化学エッチング方法に関する。更に詳しくはシリコン単結晶インゴットを切断して得た薄円板をラッピングして洗浄した後のシリコンウェーハをエッチングするのに適した方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 シリコンウェーハはシリコン単結晶インゴットを引上げ、そのインゴットを切断して得た薄円板をラッピング、エッチング、ポリッシングの順に加工される。近年、デバイスの集積度が向上するにつれて、超LSI用ウェーハに極めて高い形状精度が要求されている。従来、図2に示すようにラッピングしたシリコンウェーハはラッピング後洗浄が行われ、次いでエッチング前洗浄、エッチング、エッチング後洗浄が行われた後、酸素ドナー消去のための熱処理が行われる。ここで、ラッピング後洗浄はラッピングパウダ、ラッピングスラリー等を除去することを目的とする。ラッピング後洗浄では界面活性剤を添加したアルカリ性洗浄液又はアンモニア過水を主要成分とする洗浄液が用いられ、5槽の洗浄槽に順次シリコンウェーハを浸漬して洗浄している。またエッチング前洗浄は有機物及びラッピング後の残留物を取り除くことを目的とする。ここではアルカリ水溶液を主要成分とする洗浄液が用いられ、7槽の洗浄槽に順次シリコンウェーハを浸漬して洗浄している。更にエッチング後洗浄は酸素ドナー消去の前洗浄の意味もあり、清浄度が必要とされ、そのためアンモニア過水を主要成分とする洗浄液が用いられ、8槽の洗浄槽に順次シリコンウェーハを浸漬して洗浄している。

【0003】 エッチングには、酸エッチング又はアルカリエッチングのいずれかの方法が採られる。このエッチング工程では、1～2槽からなるエッチング槽を用いて、ラッピング工程で両面を同時に研磨することにより平坦度、板厚ともに精度高く加工したシリコンウェーハに対して、残留砥粒と加工変質層を除く目的で、ウェーハ表面を20～50 $\mu\text{m}$ 程度化学的に除去している。酸エッチングは、シリコンウェーハに対して選択エッチング性がなく、表面粗さが小さいためマイクロな形状精度が向上し、かつエッチング能率の高い利点がある。この酸エッチングのエッチング液には、フッ酸( $\text{HF}$ )と硝酸( $\text{HNO}_3$ )の混酸を水( $\text{H}_2\text{O}$ ) 或いは酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )で希釈した3成分素によるエッチング液が主として用いられている。酸エッチングで上記利点が得られるのは、上記エッチング液により拡散律速の条件に基づいてエッチングが進行し、この拡散律速の条件下では、結晶表面の面方位、結晶欠陥等に反応速度は依存せず、結晶表面における拡散が主たる効果を持つためと考えられている。一方、アルカリエッチングは、平坦度に優れマクロな形状精度が向上し、かつ金属汚染が少なく、酸エッチングにおける $\text{NO}_x$ のような有害副産物の問題や取扱い上の危険性もない特長がある。このアルカリエッチングのエッチング液には、 $\text{KOH}$ や $\text{NaOH}$ が用いられている。アルカリエッチングで上記特長が得られるのは、このエッチングが基本的に表面反応律速の条件に基づいて進行するためであると考えられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸エッチングにしても、アルカリエッチングにしても上記組成のエッチング液を用いた場合、ウェーハの形状精度の制御が非常に難しい問題点があった。即ち、酸エッチングはシリコンウェーハの表面粗さを良好にする反面、酸エッチングが進行するにつれ、ウェーハ外周部がだれて、マクロな形状精度である平坦度が損なわれ、薬液のコストが高く、しかもエッチング液の組成を制御しかつ維持することが困難な欠点があった。

$$\{100\} \rightleftharpoons \{110\} \gg$$

【0007】このため、特に $\{100\}$ ウェーハをアルカリエッチングすると、ミクロな形状精度である表面粗さが悪化していた。更に、従来のラッピングからエッチング後洗浄まで、20有余の洗浄槽及びエッチング槽が配置されるため、取扱いが複雑になる上、薬液量、設備、時間、操作員等を多く要し、比較的エッチングコストが高くなる問題点もあった。本発明の目的は、マクロな形状精度である平坦度とミクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にするシリコンウェーハの化学エッチング方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッチング液を20～60℃の温度にした後、このエッチング液にシリコンウェーハを浸漬してエッチングすることを特徴とするシリコンウェーハのエッチング方法である。金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を含まないエッチング液にシリコンウェーハを浸漬した場合には、ラッピング後のダメージ及び粗さによって、このウェーハの表面電位は不均一になると推察される。しかし、本発明の金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を含んだアルカリ水溶液でエッチングすると、エッチング液中で金属塩の金属イオン、界面活性剤又は有機高分子の極性基がマイナス電位のウェーハ表面に付着するため、ウェーハの表面電位は均一化する。これは付着による表面電位の均一化とエッチング反応とが平衡状態を作り出し、見かけ上、表面電位の分布を均一にしたエッチングサイクルを実現したものと考えられる。この状態でエッチングが進行すると、ウェーハ表面は均一にエッチングされ、ウェーハのミクロな形状精度である表面粗さを劣化させない。このエッチングはアルカリエッチングであるため、反応律速で行われ、ウェーハのマクロな形状精度である平坦度を良好にする。なお、本明細書で「平坦度」とはシリコンウェーハのマクロな形状精度であって、「平坦度が良好である」とはウェーハの厚み分布が均一であることを意味し、「表面粗さ」とはシリコンウェーハのミクロな形

\*【0005】また、アルカリエッチングは、シリコンウェーハの平坦度を良好にする反面、異方性エッチングであるため、ミクロな形状精度である表面粗さに劣る不具合があった。このアルカリエッチングは上述したように反応律速であり、エッチング速度はシリコンウェーハの結晶面方位に強く依存し、次の式(1)の特性があり、

【0006】

【数1】

$$\{111\} \cdots \cdots (1)$$

状精度であって、「平坦度が良好である」とはウェーハの表面のラフネスアベレージ(Roughness average: Ra)が小さいことを意味する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のシリコンウェーハの化学エッチングは、ウェーハの平坦度と表面粗さの双方を良好にする必要があるときに行われる。例えばシリコン単結晶インゴットを切断して得た薄円板をラッピング(機械研磨)した後で、又はシリコンウェーハを酸素ドナー消去熱処理してポリッシング(機械的・化学的研磨)した後で、或いは仕上げした後で、行われる。好ましくはラッピング後に行われる。本発明のエッチング液は、アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製される。アルカリ水溶液としては $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液、 $\text{KOH}$ 水溶液又はエチレンジアミン水溶液が挙げられる。このとき $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液、 $\text{KOH}$ 水溶液又はエチレンジアミン水溶液は容積比で $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.01\sim 1.0$ 、重量比で $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.5$ 、重量比で $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.5$ 又は重量比で $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}=0.2\sim 0.5$ の組成を有する。 $\text{NH}_4\text{OH}$ (アンモニア水)の濃度は20～40%の中から選択され、特に市販されている29%濃度の $\text{NH}_4\text{OH}$ が容易に入手できるため好ましい。 $\text{NaOH}$ (水酸化ナトリウム液)の濃度は10～60%の中から選択され、特に市販されている48%濃度の $\text{NaOH}$ が容易に入手できるため好ましい。また $\text{KOH}$ (水酸化カリウム液)の濃度は10～60%の中から選択され、特に市販されている48%濃度の $\text{KOH}$ が容易に入手できるため好ましい。更に $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (エチレンジアミン液)の濃度は10～50%の中から選択され、特に市販されている40%濃度の $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ が容易に入手できるため好ましい。

【0010】 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ を容積比又は重量比で規定するのは、エッチングの特性を決定する第1の因子であり、主にエッチング速度、ウェーハの表面状態等を決定するためである。ここで $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ の容積比が0.01未満、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{K}$

OH/H<sub>2</sub>Oの重量比が0.2未満、H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの重量比が0.2未満では、本来のアルカリエッチングが行わず、所望のエッチング量が得られない。またNH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>Oの容積比が1.0を超えるか、又はNaOH/H<sub>2</sub>O又はKOH/H<sub>2</sub>Oの重量比が0.5を超えるか、或いはH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの重量比が0.5を超えると、エッチング過多となり、ウェーハの表面が荒れる。好ましい割合はNH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O=0.05~0.5(容積比)、NaOH/H<sub>2</sub>O=0.25~0.35(重量比)、KOH/H<sub>2</sub>O=0.25~0.35(重量比)又はH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=0.25~0.35(重量比)である。アルカリ水溶液に添加する金属塩としては、Cu、Ni又はFeの硝酸塩、硫酸塩又は塩化物が挙げられる。具体的には、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>等が例示される。この場合、エッチング液はアルカリ水溶液がNH<sub>4</sub>OH水溶液であるときには0.01~1.0ppm、好ましくは0.05~0.2ppmのCu、Ni又はFeの金属イオンを含んで調製される。またアルカリ水溶液がNaOH水溶液又はKOH水溶液であるときには0.2~0.5ppm、好ましくは0.3~0.4ppmのCu、Ni又はFeの金属イオンを含んで調製される。更にアルカリ水溶液がH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>水溶液であるときには0.2~0.5ppm、好ましくは0.3~0.4ppmのCu、Ni又はFeの金属イオンを含んで調製される。

【0011】アルカリ水溶液に添加する界面活性剤とし\*

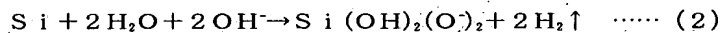


図1に示すように、ラッピングしたシリコンウェーハは、ラッピング後洗浄を兼ねたエッチング前洗浄が行われ、上記エッチング液によるエッチングが行われ、エッチング後洗浄が行われた後、酸素ドナー消去のための熱処理が行われる。このエッチング前洗浄とエッチング後洗浄のために3~6槽の洗浄槽が用いられ、エッチングには1~4槽のエッチング槽が用いられる。エッチング槽を多槽にして、エッチング工程を数回に分けて行うと、化学反応により発生する反応熱を分散させることができ、この反応熱に起因したウェーハ表面におけるエッチング速度のばらつきを最小限に抑えることができる。ここで、図2に示した従来のエッチングプロセスにおける洗浄槽と比べて、図1に示した洗浄槽の数がより少ないのは次の理由による。即ち、本発明では、従来のような混酸エッチングがエッチング工程中になく、反応速度が比較的小さいアルカリエッチングが主体であるため、液中で基板の表面電位をマイナスにし易い環境になる。従って、持込まれたパーティクル及びラッピングパウダーなどは、表面電位が同一となるため、除去し易い環境になり、エッチング前後の洗浄槽を減らすことができる。エッチング前洗浄では洗浄液としてKOH又はNaOH水溶液などのアルカリ水溶液が用いられ、主として

\*ては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤又は両性界面活性剤がある。これらの界面活性剤を上記アルカリ水溶液に0.1~2.0重量%、好ましくは0.2~1.0重量%添加することによりエッチング液が調製される。アニオン界面活性剤としてはアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルリン酸カリウムが、カチオン界面活性剤としてはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリアルミンアセテートが、また両性界面活性剤としてはラウリルベタインが挙げられる。更に極性基を有する有機高分子としてはポリスルホン酸型高分子、ポリカルボン酸型高分子、ポリスルホン酸型高分子が挙げられる。金属塩、界面活性剤などの添加物の濃度が上記下限値未満ではウェーハの表面電位を均一化するまでには至らず、上記上限値を超えるとエッチング後にウェーハ表面に残留する金属塩、界面活性剤などの量が多くなり過ぎ、洗浄して除去することが困難になる。このように調製されたエッチング液は、エッチング時には20~60℃に維持される。20℃未満ではエッチング速度が極めて遅くなり、60℃を超えるとウェーハの面粗さが増大する。この温度は好ましくは30~50℃である。エッチング時間は全エッチング量が20~50μm程度になるように決められる。このエッチング量は残留砥粒の多寡及び加工変質層の厚さによる。

【0012】本発明のエッチング液でシリコンウェーハをエッチングすると、次の式(2)の反応が行われる。

サイズの大きなパーティクルが除去される。またエッチング後洗浄では洗浄液としてアンモニア過水が用いられ、主として小さなパーティクルが除去される。

【0013】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例1~4>直径6インチ、抵抗率8~11Ωcmのシリコン単結晶インゴットをスライスし、ベベリングし、その後両面をラッピングし、結晶面方位が(100)のラッピングウェーハを用意した。エッチングはこのラッピングウェーハをKOH水溶液で洗浄した後、乾燥して行った。NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O=0.2(容積比)の組成を有する溶液にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加し、0.02ppm、0.05ppm、0.1ppm、0.9ppmのCu<sup>2+</sup>イオンを含む4種類のエッチング液を用意した。各エッチング液を4槽のエッチング槽に入れ、30℃の温度に維持した後、これらのエッチング液に上記ラッピングウェーハを順次浸漬してエッチングを行った。全エッチング量が約30μmになるように、エッチング時間を決めた。エッチング後、アンモニア過水と塩酸過水を主要成分とする洗浄液で各ウェーハを洗浄し、乾燥した。

【0014】＜実施例5＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.1$ （容積比）の組成を有する溶液に $\text{CuSO}_4$ を添加し、 $0.08\text{ ppm}$ の $\text{Cu}^{2+}$ イオンを含むエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜実施例6＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.5$ （容積比）の組成を有する溶液に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、 $0.8\text{ ppm}$ の $\text{Ni}^{2+}$ イオンを含むエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜実施例7＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.8$ （容積比）の組成を有する溶液に $\text{FeCl}_2$ を添加し、 $0.5\text{ ppm}$ の $\text{Fe}^{2+}$ イオンを含むエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

【0015】＜比較例1～3＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.2$ （容積比）の組成を有する溶液に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、 $0.009\text{ ppm}$ 、 $1.2\text{ ppm}$ 、 $2.0\text{ ppm}$ の $\text{Cu}^{2+}$ イオンを含む3種類のエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜比較例4＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、従来の $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.2$ （容積比）の組成を有する溶液によるアルカリエッチングを行った。即ち、金属イオンも界面活性剤も含まないエッチング液を単一のエッチング槽に入れ、 $80^\circ\text{C}$ に維持した後、このエッチング液に上記ラッピングウェーハを浸漬してエッチングを行った。全エッチング量が約 $30\text{ }\mu\text{m}$ になるように、 $10$ 分間ラッピングウェーハを浸漬した。エッチング前洗浄は $\text{KOH}$ 水溶液で行い、エッチング後洗浄はアンモニア過水で行った。

【0016】＜実施例8＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.35$ （重量比）の組成を有する溶液に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、 $0.25\text{ ppm}$ の $\text{Cu}^{2+}$ イオンを含むエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜実施例9＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.35$ （重量比）の組成を有する溶液に $\text{CuSO}_4$ を添加し、 $0.7\text{ ppm}$ の $\text{Cu}^{2+}$ イオンを含むエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜比較例5＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、金属イオンも界面活性剤も含まない、従来の $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.6$ （重量比）の組成を有する溶液によ

るアルカリエッチングを比較例4と同様に行った。

＜比較例6＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、従来の混酸による酸エッチングを行った。即ち、金属イオンも界面活性剤も含まない、 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=3/5/3$ （容積比）のエッチング液を用意し、このエッチング液を単一のエッチング槽に入れ、 $40^\circ\text{C}$ に維持した後、このエッチング液に上記ラッピングウェーハを浸漬してエッチングを行った。全エッチング量が約 $30\text{ }\mu\text{m}$ になるように、 $7$ 分 $30$ 秒間ラッピングウェーハを浸漬した。エッチング前洗浄及び後洗浄は比較例4と同様に行った。

【0017】＜実施例10＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.1$ （容積比）の組成を有する溶液にアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを $0.8$ 重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜実施例11＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.25$ （重量比）の組成を有する溶液にアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを $0.3$ 重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜比較例7＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.25$ （重量比）の組成を有する溶液にアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを $1.2$ 重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

【0018】＜実施例12＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.25$ （容積比）の組成を有する溶液にラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを $0.9$ 重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜実施例13＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.25$ （重量比）の組成を有する溶液にラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを $0.5$ 重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

＜比較例8＞実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.3$ （重量比）の組成を有する溶液にラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを $2.2$ 重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

【0019】＜実施例14＞実施例1と同一のラッピン

グウェーハについて、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.42$  (容積比) の組成を有する溶液にラウリルベタインを1.7重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<実施例15>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.3$  (重量比) の組成を有する溶液にラウリルベタインを0.9重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

<比較例9>実施例1と同一のラッピングウェーハについて、 $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=0.3$  (重量比) の組成を有する溶液にラウリルベタインを3.1重量%の割合で添加することによりエッチング液を用意し、実施例1と同様にエッチングした。エッチング前後の洗浄と乾燥は実施例1と同様に行った。

【0020】<比較評価>実施例1～9と比較例1～6のエッチング後の各ウェーハについて、各ウェーハに残留するCu、Ni又はFeの量を測定した。また実施例1～15と比較例1～9のエッチング後の各ウェーハについて、各ウェーハを高平坦度のブロックプレートにワックスで貼付けて片面研磨した後、マクロな形状精度である平坦度 (TTV : Total Thickness Variation) と \*

\* ミクロな形状精度である表面粗さ (SFQR : Site Focal Quality Range) を測定した。その結果を表1及び表2に示す。

(a) TTV

各ウェーハをそれぞれ真空吸着盤に吸着固定した後、ウェーハ表面の高さの最大値と最小値の差を求め、その値をTTVとした。

(b) SFQR

各ウェーハを多数のサイトに分割し、各サイト内での基準面を設け、その基準面から各サイトでのプラス側とマイナス側の最大変化量を測定し、このプラス側の最大変化量の絶対値とマイナス側の最大変化量の絶対値との和をSFQRとした。

(c) 残留するCu、Ni又はFeの量

各ウェーハの中央部にフッ酸と硝酸の混酸を滴下し、その液滴がウェーハの全表面に行渡るように液滴を巡らした後、その液滴を回収して原子吸光分析法で分析することにより、残留するCu、Ni又はFeの量を求めた。表1において、残留金属とは、エッチング液に含まれていた金属 (例えばCu) がエッチングした後に残留する当該金属 (Cu) を意味する。

【0021】

【表1】

	エッチング液	添加物量	TTV (平坦度) ( $\mu\text{m}$ )	SFQR (表面粗さ) ( $\mu\text{m}$ )	残留 金属 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
実施例1	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.02 ppm	1.0	0.3	$1 \times 10^9$ 以下
実施例2		0.05 ppm	1.0	0.3	$1 \times 10^9$ 以下
実施例3		0.1 ppm	1.0	0.3	$1 \times 10^9$ 以下
実施例4		0.9 ppm	0.9	0.4	$1 \times 10^9$ 以下
実施例5	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$	0.08 ppm	0.9	0.4	$1 \times 10^9$ 以下
実施例6	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.8 ppm	1.0	0.33	$1 \times 10^9$ 以下
実施例7	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_2$	0.5 ppm	0.88	0.42	$1 \times 10^9$ 以下
実施例8	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.25 ppm	0.8	0.4	$1 \times 10^9$ 以下
実施例9	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$	0.7 ppm	0.9	0.5	$1 \times 10^9$ 以下
比較例1	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.009 ppm	1.1	0.5	$1 \times 10^9$ 以下
比較例2		1.2 ppm	1.0	0.3	$5 \times 10^9$
比較例3		2.0 ppm	1.4	0.6	$3 \times 10^9$
比較例4	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	—	1.5	0.7	—
比較例5	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	—	2.1	0.7	—
比較例6	$\text{HF}/\text{HNO}_3 / \text{CH}_3\text{COOH}$	—	1.5	0.4	—

【0022】

【表2】

	エッチング液	添加物量	TTV (平均値) ( $\mu\text{m}$ )	SFQR (表面粗さ) ( $\mu\text{m}$ )
実施例10	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ + アルキルナフタレンスル ホン酸ナトリウム	0.8 wt%	1.1	0.3
実施例11	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ + アルキルナフタレンスル ホン酸ナトリウム	0.3 wt%	1.2	0.3
比較例7	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ + アルキルナフタレンスル ホン酸ナトリウム	1.2 wt%	1.4	0.5
実施例12	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ + ラウリルトリメチルアン モニウムクロライド	0.9 wt%	0.9	0.4
実施例13	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ + ラウリルトリメチルアン モニウムクロライド	0.5 wt%	1.1	0.3
比較例8	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ + ラウリルトリメチルアン モニウムクロライド	2.2 wt%	1.9	0.5
実施例14	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ + ラウリルヘタイン	1.7 wt%	1.0	0.4
実施例15	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ + ラウリルヘタイン	0.9 wt%	0.9	0.3
比較例9	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ + ラウリルヘタイン	3.1 wt%	1.6	0.7

【0023】金属イオンを含むエッチング液を用いてエッチングした後では、残留金属の量は $1 \times 10^0$ 原子/ $\text{cm}^2$ 以下であることが求められる。表1から明らかなように、実施例1～実施例9の金属イオンを含むエッチング液のエッチング後の残留金属の量はすべて $1 \times 10^0$ 原子/ $\text{cm}^2$ 以下である上、TTV及びSFQRはそれぞれ $1.0 \mu\text{m}$ 以下及び $0.5 \mu\text{m}$ 以下の好ましい値を示した。これに対して比較例1ではTTVが $1.0 \mu\text{m}$ を上回り、比較例2では残留金属(Cu)の量が $5 \times 10^0$ 原子/ $\text{cm}^2$ であり、比較例3～比較例6ではTTV、SFQR及び残留金属(Cu)すべてについて実施例1～実施例9より劣っていた。また表2から明らかなように、実施例10及び実施例11は比較例7に比べて、実施例12及び実施例13は比較例8に比べて、更に実施例14及び実施例15は比較例9に比べてTTV及びSFQRについてそれぞれ良好な値を示した。

【0024】

\*

\* 【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、アルカリ水溶液に金属塩、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤又は極性基を有する有機高分子を添加して調製されたエッチング液を $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度にした後、このエッチング液にシリコンウェーハを浸漬してエッチングすることにより、シリコンウェーハのマクロな形状精度である平坦度とミクロな形状精度である表面粗さの双方を良好にすることができる。特に、本発明の方法ではエッチング前後の洗浄槽及びエッチング槽が従来と比べて少なく済み、エッチングコストを安価にすることができる利点もある。

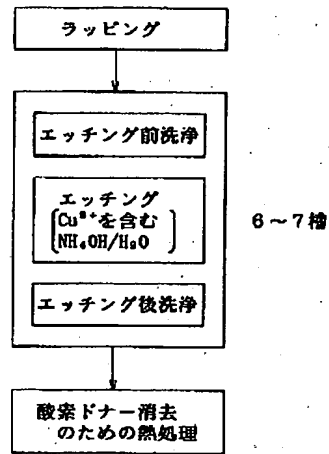
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のエッチング工程及びエッチング前後の工程を示す図。

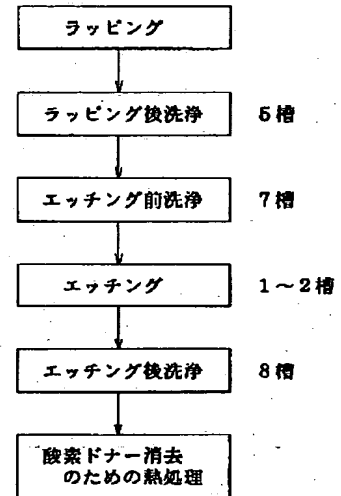
【図2】従来のエッチング工程及びエッチング前後の工程を示す図。



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高石 和成  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 遠藤 光弘  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内